

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-267071

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

G11B 7/00

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 05-052285

(71)Applicant : IRIE MASAHIRO

(22)Date of filing : 12.03.1993

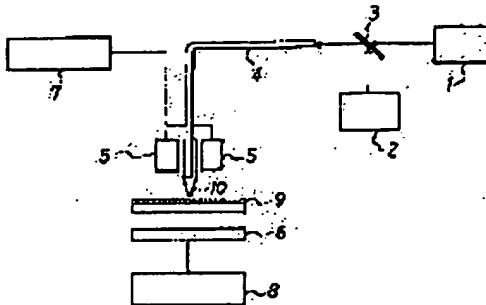
(72)Inventor : IRIE MASAHIRO

## (54) REWRITABLE OPTICAL RECORDING METHOD

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the recording density without using an electrode or a magnet by using an evanescent light of a very smaller size than the wavelength as a recording/reproducing/erasing light source and a thermally irreversible photochromic material for a recording medium.

**CONSTITUTION:** An He-Ne laser light is passed through a half mirror 3, and the light from an Ar laser 2 is reflected at the mirror 3 and put into a glass fiber 4. The light is cast to a recording medium 9 with the use of a capillary 10 for a minute electrode. The capillary 10 is surrounded by X, Y, Z-axes controlling electrostriction elements 5 in the outer periphery thereof, and a laser signal to the medium 9 is controlled by a position controlling circuit 7. Thereafter, the laser light penetrating the medium 9 is brought into a photoelectric element 6 as a detector and the output from tone element 6 is input to a read signal processing circuit 8. In this constitution, a compound of a diaryl ethene derivative having polystyrene resin dispersed by the concentration of 5wt.% is used for the recording medium 9, and the diameter of an opening of the capillary 10 is approximately 0.1&mu;m.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(1)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267071

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	厅内整理番号	F I	技術表示箇所
G 11 B 7/00		F 7522-5D		
B 41 M 5/26				
G 11 B 7/24	5 1 6	7215-5D 8305-2H	B 41 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全4頁)

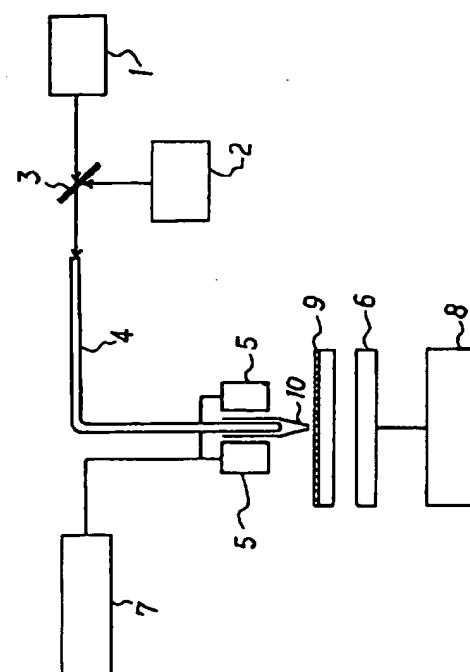
(21)出願番号	特願平5-52285	(71)出願人	591001514 入江 正浩 福岡県春日市春日公園 1-29-4-404
(22)出願日	平成5年(1993)3月12日	(72)発明者	入江 正浩 福岡県春日市春日公園 1丁目29番地4-404

(54)【発明の名称】 書き換え可能光記録方法

(57)【要約】

【構成】 波長よりも微小なサイズの孔からのエバネッセント光を記録・再生・消去光源とし、熱不可逆性を有するフォトクロミック材料を記録媒体として用いることを特徴とする書き換え可能光記録方法。

【効果】 例えば、現状の記録ピットサイズの1/10~1/100のサイズの記録ピットの形成が可能になるため、記録密度を現状の100~10000倍とすることででき、工業的に非常に有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長よりも微小なサイズのエバネッセント光を記録・再生・消去光源とし、熱不可逆性を有するフォトクロミック材料を記録媒体として用いることを特徴とする書き換え可能光記録方法。

【請求項2】 記録媒体として、ジアリールエテン誘導体の高分子分散媒体を用いる請求項1に記載の書き換え可能光記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、書き換え可能な光記録方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 光メモリの記録密度の向上を目的として、超解像技術、ピットエッジ記録、V溝方式等様々な試みが行われている。しかし、これらはいずれもヒートモード記録方式を用いているため、高密度化は限界に達している。近年、ヒートモード記録方式の限界を破ると期待されているのが、光エネルギーをそのまま光記録に用いるフォトンモード記録である。フォトンモード記録では、波長多重、偏光多重が可能となるため同一ピット内に複数個の記録を行うことができ、より高密度化を達成することができる。

【0003】 しかしながら、波長多重の場合、吸收波長の異なる多数個のフォトクロミック材料を得ることは困難であり、せいぜい5倍程度の記録密度の向上しか期待されない。偏光多重の場合も2倍程度の記録密度の向上しか望めない。また、フォトケミカルホールバーニングの場合は、100倍以上の多重化が可能であるが、77K以下の低温を必要とするという欠点を有している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 これらを克服するためには、記録方式にSTMによる電界効果と電磁波照射をしていること（特開平2-98849号公報参照）あるいはエバネッセント光による光磁気記録（E. Betzinger et al., Appl. Phys. Lett., 61, 142 (1992) 参照）が提案されている。

【0005】 しかしながら、これらの方は、電界を印加するための電極あるいは光磁気記録のための磁石が必要であり、装置が複雑になるという欠点を有している。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、電極あるいは磁石を用いることなく、高密度記録が可能な光記録方式の開発にある。即ち、本発明の要旨は、波長よりも微小なサイズのエバネッセント光を記録・再生・消去光源とし、熱不可逆性を有するフォトクロミック材料を記録媒体として用いることを特徴とする書き換え可能光記録方法に存する。

## 【0007】 電極あるいは磁石を用いることなく、エバ

ネッセント光により光記録をするには、記録媒体自身が他の物理的・化学的振動がなくてもその光源によってのみ可逆的に2状態間で色変化し、なおかつ両状態が熱的に安定であることが必要である。このような媒体を光記録媒体とし、波長よりも微小なサイズのエバネッセント光を記録・再生・消去光源として用いると、現状の記録ピットサイズの1/10~1/100のサイズの記録ピットの形成が可能になり、記録密度を現状の100~1000倍に向上させることができる。

10 【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において使用する記録媒体としては、記録媒体自身が他の物理的・化学的振動がなくてもその光源によってのみ可逆的に2状態間で色変化し、なおかつ両状態が熱的に安定な、熱不可逆性を有するフォトクロミック材料を用いる。熱不可逆性を有するフォトクロミック材料としては、例えば、ジアリールエテン誘導体、フルギド誘導体、シクロファン誘導体等が挙げられるが、熱安定性、繰り返し耐久性、長波長域感受性の点から、ジアリールエテン誘導体がより好ましい。なかでもヘテロ5員環を

20 含む置換ベンゾチオフェンあるいは置換インドールをアリール基とする対称又は非対称のジアリールマレイミド、対称又は非対称のジアリール酸無水物あるいは対称又は非対称のジアリールペルフルオロシクロペンテンが特に好ましい。

【0009】 本発明においては、これらのフォトクロミック材料を高分子に分散させたものを記録媒体とすることが好ましい。例えば、これらのフォトクロミック材料を、必要に応じて四塩化炭素、ベンゼン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、テトラクロロエタン等の溶媒と共に、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の高分子に分散又は溶解させることにより記録媒体とすることができます。

【0010】 また、これらのフォトクロミック材料を上述の様な高分子媒体や溶媒に分散又は溶解させて適当な基板上に塗布して記録層を形成したものを記録媒体とすることもできる。或いは、フォトクロミック化合物を公知の蒸着法又は他の化合物との共蒸着法によって適当な基板上に蒸着して記録層を形成したもの、又は、フォトクロミック材料を上述の様な溶媒に溶解し、ガラスセル等に封入したものを記録媒体とすることもできる。上述の基板としては、ガラス、プラスチック、紙、板状又は箔状の金属等の、一般的な記録媒体の支持体が挙げられる。基板上に記録層を形成する場合は、必要に応じて、反射層、下引き層、保護層を設けることができる。

【0011】 図1は、本発明で用いられる記録・再生・消去装置の一例を示す概略構成図である。波長よりも微小なサイズの光源は、微小電極用キャビラリー（波長よ

りも微小なサイズの孔径を有するもの、例えば、孔径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下)へHe-Neレーザ光、Arレーザ光あるいは半導体レーザ光をガラスファイバーにより導入する、あるいはEL素子を微小電極用キャビラリー中に構築することにより得ることができる。記録・再生・消去には近視野光走査顕微鏡(フォトンSTM)の原理を採用する。即ち、記録には上記光源を電極素子中に装着し、まずZ軸方向から記録媒体へ接近させ(通常 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の距離)、その後X、Y軸方向へ走査し、入力情報に従い光源をON・OFFして記録する。この記録により、媒体の吸光度の変化が誘起される。

【0012】再生は、以下のように行う。光源は上記と同様のものを用いる。ただし、同一キャビラリー中に記録用とは異なった波長の光を導入して用いてもよい。再生用光源を強度変調する、あるいはZ軸方向において位置変調することにより記録面からの反射光(この場合は、記録面の下に反射膜をつける。)あるいは透過光を記録面前面あるいは後面に置いた光電変換素子により検出する。また、このような変調をせずに直接検出してもよい。記録により、吸光度の変化した部分からの反射光あるいは透過光は変化していることから、記録されたビ

ットとされていないピットとの違い、即ち記録情報は、反射光あるいは透過光強度の違いから読み取ることができる。

【0013】消去は、やはり上記と同様の光源により、吸光度の変化した波長のエバネッセント光を用いて行う。以上のように、熱安定性を有するフォトクロミック材料を記録材料とし、波長よりも微小なサイズのエバネッセント光を記録・再生・消去光源として用いることにより、エバネッセント光のサイズが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ であれば

10 現行の光記録の100倍の密度、またそれが $0.01\text{ }\mu\text{m}$ であれば現行の光記録の10000倍の密度の記録が可能になる。

#### 【0014】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

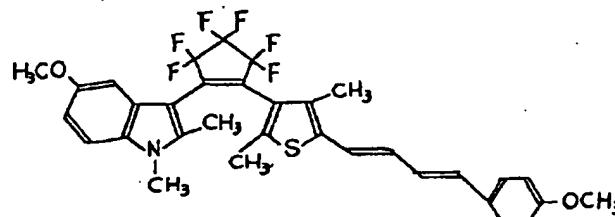
##### 実施例1

下記のジアリールエテン誘導体化合物を、5重量%の濃度でポリスチレン樹脂に分散したものを記録媒体とし、

20 図1の装置(微小電極用キャビラリーの孔径約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ )を用いて記録・再生を行った。

#### 【0015】

##### 【化1】



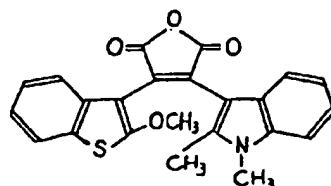
【0016】まず、全面を紫外光( $300\text{ nm} < \text{波長} \lambda < 400\text{ nm}$ )によって着色状態にした後、He-Neレーザ光(波長 $\lambda = 633\text{ nm}$ )をにより書き込みを行ない、ついで、同じHe-Neレーザ光により再生したところ、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 径の記録ピットを形成することができた。その後、同じHe-Neレーザ光を長時間照射することにより、記録の消去ができた。

##### 実施例2

下記のジアリールエテン誘導体化合物を、5重量%の濃度でポリスチレン樹脂に分散したものを記録媒体とし、図1の装置を用いて記録・再生を行った。

#### 【0017】

##### 【化2】



【0018】Arレーザ光(波長 $\lambda = 488\text{ nm}$ )によ

り書き込みを行なった。その後、He-Neレーザ光により再生したところ、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 径のピットの形成が確認された。このピットは、同じHe-Neレーザ光照射により消去することができた。この繰り返しは、500回以上可能であった。

#### 【0019】

30 【発明の効果】本発明の書き換え可能光記録方法によれば、例えば、現状の記録ピットサイズの $1/10 \sim 1/100$ のサイズの記録ピットの形成が可能になるため、記録密度を現状の100~10000倍とすることができ、工業的に非常に有用である。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる記録・再生・消去装置の一例を示す概略構成図。

##### 【符号の説明】

- 1 He-Neレーザ
- 2 Arレーザ
- 3 ハーフミラー
- 4 ガラスファイバー
- 5 電極素子(X、Y、Z軸制御用)

(4)

5

6 光電素子(検出器)

7 位置制御回路

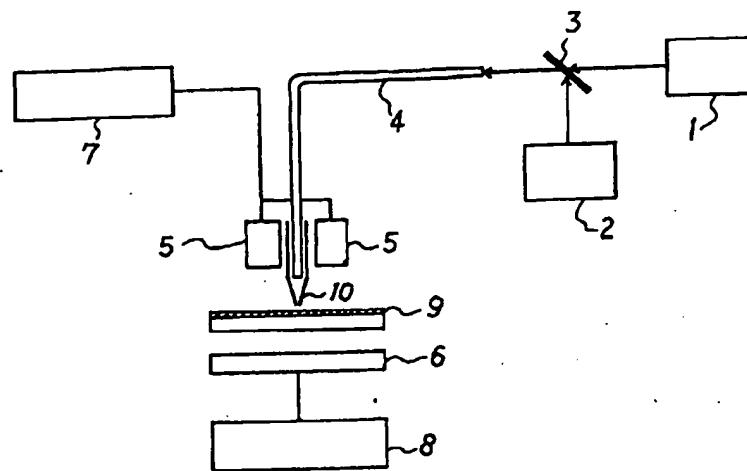
8 読出信号処理回路

9 記録媒体

10 微小電極用キャピラリー

6

【図1】



\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the rewritable optical recording method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Various attempts, such as super resolution technology, pit edge record, and a V groove method, are performed for the purpose of improvement in the recording density of optical memory. However, since each of these uses the heat mode recording method, densification has reached the limitation. It is expected the photon mode record which uses a light energy for optical recording as it is that the limitation of a heat mode recording method is broken in recent years. In photon mode record, since wavelength multiplex and polarization multiplex become possible, two or more records can be performed in the same pit, and densification can be attained more.

[0003] However, in a wavelength multiplex case, it is difficult to obtain many photochromic material from which absorption wavelength differs, and only improvement in about at most 5-time recording density is expected. Also in a polarization multiplex case, only improvement in the recording density about double precision can be wished. Moreover, although multiplexing of 100 or more times is possible for the case of photograph chemical holeburning, it has the fault of needing 77K or less low temperature.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to conquer these, the magneto-optic recording (E. Betzig et al., Appl.Phys.Lett., 61,142 (1992) references) by using the electric field effect and electromagnetic wave irradiation by STM for a recording method (referring to JP,2-98849,A) or EBANESSENTO light is proposed.

[0005] However, it has the fault that the magnet for the electrode for impressing electric field or a magneto-optic recording is required for these methods, and equipment becomes complicated.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention is made in view of such a situation, and the place made into the purpose is in development of an optical recording method recordable high-density, without using an electrode or a magnet. That is, the summary of this invention consists in the rewritable optical recording method which uses EBANESSENTO light of size minuter than wavelength as record and reproduction / elimination light source, and is characterized by using the photochromic material which has heat irreversibility as a record medium.

[0007] reversible only by the light source, even if there is no physical / chemical perturbation of others [ record medium / itself ] without using an electrode or a magnet, in order to carry out optical recording by EBANESSENTO light --like -- between 2 states -- color change -- carrying out -- in addition -- and it is required for both states to be thermally stable If such a medium is used as an optical recording medium and the EBANESSENTO light of size minuter than wavelength is used as the record and reproduction / elimination light source, formation of the record pit of the size of 1 / 10 - 1/100 of the present record pit size can be attained, and can raise recording density by 100 to 10000 times the present condition.

[0008] Hereafter, this invention is explained in detail. reversible only by the light source, even if there is no physical / chemical perturbation of others [ record medium / itself ] as a record medium used in this invention --like -- between 2 states -- color change -- carrying out -- in addition -- and both states use the photochromic material which has stable heat irreversibility thermally As a photochromic material which has heat irreversibility, although a diaryl ethene derivative, a fulgide derivative, a cyclophane derivative, etc. are mentioned for example, the point of thermal stability, repeat endurance, and long wavelength region susceptibility to a diaryl ethene derivative is more desirable. Especially the symmetrical or unsymmetrical diaryl maleimide, the symmetrical or unsymmetrical diaryl acid anhydride, or the symmetrical or unsymmetrical diaryl perfluoro-cyclopentene that makes an aryl group the substitution benzothiophene or substitution Indore which contains a hetero 5 member ring especially is desirable.

[0009] In this invention, it is desirable to use as a record medium the thing which made the macromolecule distribute such photochromic material. For example, it can consider as a record medium by accepting the need, and distributing or dissolving such photochromic material in macromolecules, such as polyester resin, polystyrene resin, polyvinyl butyral resin, a polyvinylidene chloride, a polyvinyl chloride, a polymethyl methacrylate, polymethacrylic-acid butyl, polyvinyl acetate, cellulose acetate, an epoxy resin, and phenol resin, with solvents, such as a carbon tetrachloride, benzene, a cyclohexane, a methyl ethyl ketone, and a tetrachloroethane.

[0010] Moreover, also let what was made to distribute or dissolve such photochromic material in the above macromolecule media and solvents, applied on the suitable substrate, and formed the record layer be a record medium. Or the thing which

carried out the vacuum evaporation of the photochromic compound on the suitable substrate with a well-known vacuum deposition or vapor codeposition with other compounds, and formed the record layer, or photochromic material can be dissolved in the above solvents, and also let what was enclosed with the glass cell etc. be a record medium. As an above-mentioned substrate, base materials of a common record medium, such as a metal of the shape of glass, plastics, paper, a tabular, or a foil, are mentioned. When forming a record layer on a substrate, a reflecting layer, an under-coating layer, and a protective layer can be prepared if needed.

[0011] Drawing 1 is the outline block diagram showing an example of the record, the reproduction, and the eraser used by this invention. The light source of size minuter than wavelength can be obtained by introducing a helium-Ne laser beam, Ar laser beam, or semiconductor laser light with glass fiber to the capillary tube for microelectrodes (it being [ 0.5 micrometers or less of things which have the aperture of size minuter than wavelength, for example an aperture, ] 0.1 micrometers or less of apertures more preferably 0.2 micrometers or less of apertures), or building an EL element in the capillary tube for microelectrodes to it. The principle of a myopia field light-scanning microscope (photon STM) is adopted as record, reproduction, and elimination. That is, equip record with the above-mentioned light source into an electrostriction element, a record medium is made to approach from Z shaft orientations first (usually distance 0.1 micrometers or less), it scans to X and Y shaft orientations after that, and the light source is ON-OFF and recorded according to input. Induction of the change of the absorbance of a medium is carried out by this record.

[0012] Reproduction is performed as follows. The light source uses the same thing as the above. However, you may introduce and use the light of different wavelength from the object for record into the same capillary tube. The optoelectric transducer which put the reflected light (a reflective film is attached under a recording surface in this case.) or the transmitted light from a recording surface on the record presence side or the rear face detects by carrying out intensity modulation of the light source for reproduction, or carrying out position modulation in Z shaft orientations. Moreover, you may carry out direct detection, without carrying out such a modulation. The difference from the pit which is not made into the recorded pit from the reflected light or the transmitted light from a portion from which the absorbance changed changing with records, i.e., recording information, can be read in the difference between the reflected light or transmitted light intensity.

[0013] The same light source as the above performs elimination using the EBANESSENTO light of wavelength from which the absorbance changed too. As mentioned above, by making into record material photochromic material which has thermal stability, and using the EBANESSENTO light of size minuter than wavelength as the record and reproduction / elimination light source, if the size of EBANESSENTO light is 0.1 micrometers and the optical recording 100 times the density of present and it are 0.01 micrometers, record 10000 times the density of the present optical recording will be attained.

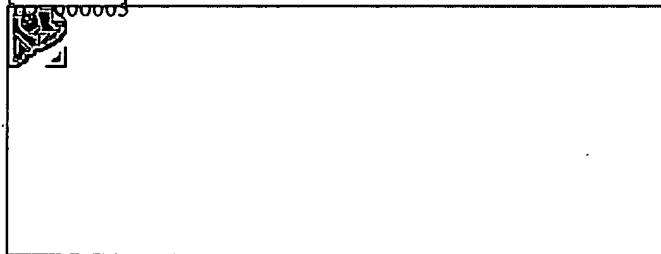
[0014]

[Example] Although an example is given and this invention is explained more concretely hereafter, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded.

What distributed the diaryl ethene derivative compound of the example 1 following to polystyrene resin by 5% of the weight of concentration was used as the record medium, and record and reproduction were performed using the equipment (about 0.1 micrometers of apertures of the capillary tube for microelectrodes) of drawing 1.

[0015]

[Formula 1]



[0016] First, after changing the whole surface into a coloring state by ultraviolet radiation ( $300\text{nm} < \text{wavelength of } \lambda < 400\text{nm}$ ), when the helium-Ne laser beam ( $\text{wavelength of } \lambda = 633\text{nm}$ ) was boiled, it wrote in more and it subsequently reproduced by the same helium-Ne laser beam, the record pit of the diameter of 0.2 micrometer was able to be formed. Then, elimination of record was completed by irradiating the same helium-Ne laser beam for a long time.

What distributed the diaryl ethene derivative compound of the example 2 following to polystyrene resin by 5% of the weight of concentration was used as the record medium, and record and reproduction were performed using the equipment of drawing 1.

[0017]

[Formula 2]

サポート対象外の  
イメージデータの為,  
表示できません

[0018] It wrote in by Ar laser beam (wavelength of lambda= 488nm). Then, when it reproduced by the helium-Ne laser beam, formation of the pit of the diameter of 0.1 micrometer was checked. This pit was eliminable with the same helium-Ne laser beam irradiation. 500 times or more of this repeat were possible.

[0019]

[Effect of the Invention] According to the rewritable optical recording method of this invention, since formation of the record pit of the size of 1 / 10 - 1/100 of the present record pit size is attained for example, recording density can be made into 100 to 10000 times of the present condition, and it is very useful industrially.

---

[Translation done.]